

⑧ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑦ Patentschrift  
⑪ DE 22 17 494 C2

⑤ Int. Cl. 4:  
C07C 121/34

⑫ Abgemeldet: P 22 17 494.3-42  
⑬ Anmeldetag: 12. 4. 72  
⑭ Offenlegungstag: 25. 10. 73  
⑮ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 31. 7. 88



DE 22 17 494 C2

Inverhall von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑰ Zusatz zu: P 21 21 325.2

⑱ Erfinder:

Merkel, Karl, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Hoffmann,  
Herwig, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Decker, Martin,  
Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

⑲ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-PS 21 21 325  
US 23 28 721

① Verfahren zur Herstellung von Alkoxypropionitrilen

DE 22 17 494 C2

# **Patentanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von Alkoxypropionitrilen als weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung von Methoxypropionitril durch Umsetzung von Acrylnitril mit Methanol nach Patent 21 21 325, wobei man als Katalysator die durch Einwirkung von Äthylenoxid auf Triäthanolamin unter üblichen technischen Reaktionsbedingungen erhaltenen Tetrakisäthoxyäthylammoniumhydroxid enthaltenden Gemische oder solche verwendet, die durch technische Umsetzung von Ammoniak mit Äthylenoxid bei 50 bis 150°C in Abwesenheit von Katalysatoren, gegebenenfalls nach Destillation des Umsetzungsproduktes, erhalten worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle von Methanol einen ein- oder zweiwertigen Alkohol mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen einsetzt.

## **Zusatz zu Patent 21 21 325**

Gegenstand des Hauptpatents 21 21 325 ist ein Verfahren zur Herstellung von Methoxypropionitril aus Acrylnitril und Methanol mit Hilfe einer speziellen quaternären Ammoniumbase als Katalysator.

Die Erfindung betrifft nun eine weitere Ausgestaltung des Verfahrens nach dem Hauptpatent gemäß vorstehendem Anspruch.

Es wurde nämlich gefunden, daß sich das Verfahren nach dem Hauptpatent 21 21 325 zur Herstellung von Methoxypropionitril durch Umsetzung von Acrylnitril und Methanol in Gegenwart eines bestimmten basischen Katalysators, nämlich dem Umsetzungsprodukt des Triäthanolamins mit Äthylenoxid, vorteilhaft auch auf die Umsetzung von Acrylnitril mit anderen ein- oder zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen übertragen läßt, wobei die entsprechenden Alkoxypropionitrile in hoher Ausbeute gebildet werden. Bei 1,2-Diolen wird allerdings in der Regel nur eine Hydroxylgruppe substituiert, oder es treten unerwünschte Nebenreaktionen auf; diese Erscheinung ist schon früher beobachtet worden und kann anscheinend nicht vom Katalysator her beeinflusst werden.

Die Möglichkeit, daß der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator (Teträthanolammoniumhydroxid wird als die wirksame Substanz im Katalysator vermutet) auch die Umsetzung von höheren Alkoholen mit Acrylnitril mit gutem Erfolg katalysiert, war nicht ohne weiteres zu erwarten; andere quaternäre Basen, z. B. Trimethylbenzylammoniumhydroxid, zeigen hierin ein sehr unterschiedliches Verhalten.

Ein Vorteil der Erfindung ist somit in der Erkenntnis zu sehen, daß der Katalysator nach dem Hauptpatent sehr allgemein zum Herstellen von Alkoxypropionitrilen anzuwenden ist und dabei den wesentlichen Vorteil seiner hohen Zugänglichkeit gegenüber bekannten quaternären Basen wie bekanntlich die Herstellung quaternärer Ammoniumsalze z. B. durch Freisetzung aus dem Ammoniumsalzen mittels Silber- oder Goldsalzen, sehr ausnützlich, während Umsetzungsprodukte aus Triäthanolamin und Äthylenoxid großtechnisch mühelos erhalten werden.

Der Katalysator erlaubt die Umsetzung von Acrylnitril mit ein- oder zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 20 C-Atomen zu Alkoxypropionitrilen und Alkylen-bis-oxypropionitrilen, die ihrerseits Zwischenprodukte, z. B. zur Herstellung von Säureamiden, Aminen, Isocyanaten, sind. Die aus den Alkylen-bis-oxypropionitrilen hergestellten Diamine sind besonders gute Epoxidharz-Härter.

Die genannten Alkohole können Substituenten haben, die sich unter den Reaktionsbedingungen indifferent verhalten, beispielsweise Fluoratome, tertiäre Aminogruppen, Nitrogruppen, Nitrilgruppen, Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen in der Salzform. Im einzelnen kommen z. B. in Betracht: Äthanol, n-Propanol, isopropanol, Stearylalkohol, Tridecylalkohol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, 1,5-Hexandiol, 1-Nitrohexanol-(6) und insbesondere 2-Äthylhexanol. Die Reaktionsteilnehmer werden in etwa äquivalenten Mengen verwendet, und die Reaktion wird bei üblichen Temperaturen von beispielsweise 20 bis 200°C ausgeführt. Man kann ein Lösungsmittel verwenden oder auch nicht; in manchen Fällen kann der reagierende Alkohol im Überschuß als Lösungsmittel dienen. Im Prinzip ist hierfür auch das Acrylnitril geeignet, obgleich dieses Verfahren in allgemeinen keinen Vorteil haben dürfte.

Mit besonderem Vorteil wird nach beendeter Reaktion der Katalysator dadurch abgetrennt, daß man sein phosphorsaures Salz bildet, das in gut kristallisierender Form sich leicht abtrennen läßt.

## **Beispiel 1**

In einem Rührbehälter werden 1300 kg 2-Äthylhexanol und 30 kg eines Umsetzungsproduktes aus äquimolaren Mengen Triäthanolamin und Äthylenoxid gemischt. Bei einer Temperatur von 50 bis 55°C läßt man innerhalb von 3 Stunden 556 kg Acrylnitril, das mit 0,2% Hydrochinon stabilisiert ist, zulaufen und rührt das Gemisch noch eine Stunde. Man gibt anschließend 39 kg 84%ige wäßrige Phosphorsäure zu und rührt eine weitere Stunde. Das ausgefallene Salz wird abfiltriert.

Man erhält 1828 kg 2-Äthylhexyl-oxypropionitril (Ausbeute 99% der Theorie), dessen Reinheit von 98,6% praktisch nur durch die Reinheit der Ausgangsstoffe begrenzt scheint.

## **Vergleichsversuch**

In einem Rührbehälter werden 390 g 2-Ethylhexanol und 9 g Trimethylbenzylammoniumhydroxid gemischt. Bei einer Temperatur von 50 bis 55°C läßt man innerhalb von 3 Stunden 167 g Acrylnitril, das mit 0,2% Hydrochinon stabilisiert ist, zulaufen und rührt das Gemisch noch eine Stunde. Man gibt anschließend 11,7 g 84%ige wäßrige Phosphorsäure zu und rührt eine weitere Stunde. Das ausgefallene Salz fällt harzig-schleimig an und kann nur schwierig abfiltriert werden.

Man erhält 463 g 2-Ethylhexyl-oxypropionitril (Ausbeute 85% der Theorie).

## **Beispiel 2**

Man setzt wie vorstehend beschrieben 1800 g (= 20 Mol) Butandiol-(1,4) mit 2230 g (= 420 Mol) Acrylnitril in Gegenwart von 36 g eines Katalysators an, der durch Mischen äquimolarer Mengen Triäthanolamin und Äthylenoxid erhalten worden war. Die zur Abtrennung des Katalysators zugesetzte Menge

Phosphorsäure beträgt 48 g (84%ige Säure bei 100%).  
Man erhält eine Ausbeute von 93,5% Dinitril; 1,3 M l  
(d. h. 6,5% der Theorie) des Butandiolis sind lediglich in  
das Mononitril umgewandelt worden. Entspre-  
chend wird zusätzlich zu dem ursprünglichen Über-  
schuß von 5 Molprozent Acrylnitril eine gewisse weite-  
re Menge an Acrylnitril, insgesamt 3,2 Mol gefunden.

Die Menge an festen, filtrierbaren Nebenprodukten  
beträgt weniger als 0,1%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 2212494

Unser Zeichen: O.Z. 29 107 Mu/L

6700 Ludwigshafen, 11.4.1972

Verfahren zur Herstellung von Alkoxypropionitrilen

Zusatz zu Patent . . . . . (Patentanmeldung P 21 21 325.2).

Gegenstand des Hauptpatents . . . . . (Patentanmeldung P 21 21 325.2) ist ein Verfahren zur Herstellung von Methoxypropionitril aus Acrylnitril und Methanol mit Hilfe einer speziellen quaternären Ammoniumbase als Katalysator.

Die Erfindung betrifft eine weitere Ausgestaltung des Verfahrens nach dem Hauptpatent.

Es wurde gefunden, daß sich das Verfahren nach dem Hauptpatent . . . . . (Patentanmeldung P 21 21 325.2) zur Herstellung von Methoxypropionitril durch Umsetzung von Acrylnitril und Methanol in Gegenwart eines basischen Katalysators, wobei als basischer Katalysator ein Umsetzungsprodukt des Triäthanolamins mit Äthylenoxid verwendet wird, vorteilhaft auf die Umsetzung von Acrylnitril mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol mit wenigstens 2 C-Atomen anwenden läßt, wobei die entsprechenden mono- oder polyfunktionellen Alkoxypropionitrile in hoher Ausbeute gebildet werden. Bei 1,2-Diolen wird allerdings in der Regel nur eine Hydroxylgruppe substituiert oder es treten unerwünschte Nebenreaktionen auf; diese Erscheinung ist schon früher beobachtet worden und kann anscheinend nicht vom Katalysator her beeinflußt werden.

Die Möglichkeit, daß der erfindungsgemäße Katalysator (Tetraäthanolammoniumhydroxid wird als die wirksame Substanz im Katalysator vermutet) auch die Umsetzung von höheren Alkoholen

mit Acrylnitril mit gutem Erfolg katalysiert, war nicht ohne weiteres zu erwarten: andere quaternäre Basen, wie z.B. Trimethylbenzylammoniumhydroxid zeigen hierin sehr unterschiedliches Verhalten.

Ein Vorteil der Erfindung ist somit in der Erkenntnis zu sehen, daß der Katalysator nach dem Hauptpatent sehr allgemein mit Vorteil anzuwenden ist, selbst wenn er im Einzelfalle einem schon bekannten Katalysator nicht überlegen ist. Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysators gegenüber bekannten quaternären Basen ist seine leichte Zugänglichkeit. Bekanntlich ist die Herstellung quaternärer Ammoniumbasen, z.B. durch Freisetzung aus den Ammoniumhalogeniden mittels Silberoxid, sehr umständlich, während Umsetzungsprodukte aus Triäthanolamin und Äthylenoxid großtechnisch mühelos erhalten werden.

Der Katalysator erlaubt die Umsetzung von Acrylnitril mit ein- oder zweiwertigen Alkoholen mit z.B. 2 bis 20 C-Atomen zu Alkoxypropionitrilen und Alkylen-bis-oxypionitrilen, die ihrerseits Zwischenprodukte, z.B. für Säureamide, Amine, Isocyanate u.a., sind. Die aus den Alkylen-bis-oxypionitrilen hergestellten Diamine sind besonders gute Epoxidharz-Härter.

Die genannten Alkohole - sofern sie genügend große Kettenlänge besitzen, können sie auch drei- oder mehrwertig sein - können Substituenten haben, die unter den Reaktionsbedingungen sich indifferent verhalten, beispielsweise Fluoratome, tertiäre Aminogruppen, Nitrogruppen, Nitrilgruppen, Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen in der Salzform usw. Im einzelnen kommen z.B. in Betracht: Äthanol, n-Propanol, iso-Propanol, Stearylalkohol, Tridecylalkohol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Hexandiol, Trimethylolpropan, Triäthanolamin, 1-Nitro-hexanol-(6) und insbesondere 2-Äthylhexanol. Die Reaktionsteilnehmer werden in etwa äquivalenten Mengen verwendet und die Reaktion bei üblichen Temperaturen ausgeführt, z.B. bei 20 bis 200°C. Man kann ein Lösungsmittel verwenden oder auch nicht; in manchen Fällen

kann der reagierende Alkohol im Überschuß als Lösungsmittel dienen. Im Prinzip ist hierfür auch das Acrylnitril geeignet, obgleich dieses Verfahren im allgemeinen keinen Vorteil haben dürfte.

Mit besonderem Vorteil wird nach beendeter Reaktion der Katalysator dadurch abgetrennt, daß man sein phosphorsaures Salz bildet, das in gut kristallisierender Form sich leicht abtrennen läßt.

#### Beispiel 1

In einem Ruhrbehälter werden 1 300 kg 2-Äthylhexanol und 30 kg eines Umsetzungsproduktes aus äquimolaren Mengen Triäthanolamin und Äthylenoxid gemischt. Bei einer Temperatur von 50 bis 55°C läßt man innerhalb von 3 Stunden 556 kg Acrylnitril, das mit 0,2 % Hydrochinon stabilisiert ist, zulaufen und rührt eine Stunde nach. Man gibt anschließend 39 kg 84 %ige wäßrige Phosphorsäure zu und rührt eine weitere Stunde. Das ausgefallene Salz wird abfiltriert.

Man erhält 1 828 kg 2-Äthylhexyl-oxypropionitril (Ausbeute 99 % der Theorie), dessen Reinheit von 98,8 % praktisch nur durch die Reinheit der Ausgangsstoffe begrenzt scheint.

#### Beispiel 2

Man setzt wie vorstehend beschrieben 1 800 g (= 20 Mol) Butandiol-(1,4) mit 2 230 g (= 42,0 Mol) Acrylnitril in Gegenwart von 36 g eines Katalysators um, der durch Mischen äquimolarer Mengen Triäthanolamin und Äthylenoxid erhalten worden war. Die zur Abtrennung des Katalysators zugesetzte Menge Phosphorsäure beträgt 48 g (84 %ige Säure bei 100 %). Man erhält eine Ausbeute von 93,5 % Dinitril; 1,3 Mol (d.h. 6,5 % der Theorie) des Butandiols sind lediglich in das Monoäthoxynitril umgewandelt worden. Entsprechend wird zusätzlich zu dem ursprünglichen Überschuß von 5 Molprozent Acrylnitril eine gewisse weitere Menge an Acrylnitril, insgesamt 3,2 Mol gefunden.

Die Menge an festen, filtrierbaren Nebenprodukten beträgt weniger als 0,1 %.

Patentanspruch

Weitere Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung von Methoxypropionitril durch Umsetzung von Acrylnitril und Methanol in Gegenwart eines basischen Katalysators nach Patent . . . . . (Patentanmeldung P 21 21 325.2), wobei als basischer Katalysator ein Umsetzungsprodukt des Triäthanolamins mit Äthylenoxid verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß man es auf die Umsetzung von Acrylnitril mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol mit wenigstens 2 C-Atomen anwendet.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

